



TITLE:

異常高原子価Feイオンを含むペロ
ブスカイト構造酸化物の電子相転
移(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

保坂, 祥輝

CITATION:

保坂, 祥輝. 異常高原子価Feイオンを含むペロブスカイト構造酸化物の
電子相転移. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20203>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	保坂 祥輝
論文題目	異常高原子価Feイオンを含むペロブスカイト構造酸化物の電子相転移		
(論文内容の要旨)			
<p>本研究では異常高原子価Feイオンを含む新規な酸化物を合成し、それらが示す特異な電子相転移について研究した。以下にその概要を述べる。</p>			
<p>1. 異常高原子価 Fe イオンを含むペロブスカイト構造酸化物でこれまで報告されたものは、CaFeO_3 や $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ のように全て Fe イオンが三次元的につながった物質である。本研究ではペロブスカイト構造の <i>B</i> サイトイオンの配列を制御することで Fe^{4+}イオンが二次元に配列した層状ダブルペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ を初めて合成し、この Fe^{4+}が低温で二次元の電荷不均化転移を示すこと、また電荷不均化状態では Fe^{3+}と Fe^{5+}イオンが二次元面内で市松模様に配列することがわかった。さらに、中性子回折実験から、電荷不均化により生じた Fe^{3+}と Fe^{5+}イオンのスピンのノンコリアニアーの特異な磁気構造をとることも明らかにした。</p>			
<p>2. Feイオンの異常高原子価状態の不安定性を解消するために電荷不均化を起こす CaFeO_3や$\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ではFeイオンの三次元ネットワークにおいて$\text{Fe}^{3+}$と$\text{Fe}^{5+}$が岩塩型に配列するため、ブリージングモードフォノンのソフト化が電荷不均化転移に寄与していると考えられてきた。しかしながら、新規に合成した層状ペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$では、$\text{Mn}^{4+}$の層に隔てられ二次元に配列した$\text{Fe}^{4+}$であっても電荷不均化転移を起こすことから、この転移には実はフォノンなどの格子エネルギーの寄与が少ないことも考えられる。そこで、Fe^{4+}がペロブスカイト構造の<i>B</i>サイトにおいて無秩序に配列した$\text{CaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.5 \sim 0.9$)を合成し、Feイオンの三次元ネットワークが阻害された配列環境において電荷不均化転移が起こるかどうかを検証した。その結果、Feイオンがほとんど孤立した環境となる$x = 0.9$の組成においてもFe^{4+}イオンは低温で電荷不均化を起こした。このことは、電荷不均化においてFeイオンとそれに配位する酸素からなる三次元ネットワークでのフォノンの寄与が著しく小さいことを示唆している。</p>			
<p>3. 遷移金属イオンの異常高原子価状態の不安定性は、電荷不均化の他にカウンターカチオンの電荷変化を含むサイト間電荷移動によっても解消されることがわかっている。本研究では異常高原子価$\text{Fe}^{3.5+}$イオンを<i>B</i>サイトに含み、<i>A</i>サイトにはサイト間電荷移動のカウンターカチオンとなり得るBiを含んだペロブスカイト$\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$を合成した。この物質は室温からの冷却過程において240 Kで電荷不均化転移を、200 Kでは電荷不均化した$\text{Fe}^{4.5+}$とBi^{3+}の間でサイト間電荷移動転移を起こすことが明らかになった。異常高原子価Feイオンを含む酸化物で、温度変化によって逐次的に電荷不均化転移とサイト間電荷移動転移を起こす物質はこれまで報告されておらず新規のものである。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は異常高原子価Feイオンを含むペロブスカイト構造酸化物に注目し、幾つかの新規物質の合成を行い、それらの物質が異常高原子価Feイオンに由来する特異な物性を示すことを明らかにしている。合成した物質は、 Fe^{4+} を含む層状ダブルペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ とBサイト無秩序ペロブスカイト $\text{CaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}^{3.5+}$ を含む $\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ で、おのこの示す特異な電子相転移について研究したものである。

層状ダブルペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ では、二次元に配列した Fe^{4+} イオンが低温で電荷不均化転移を示すことを初めて明らかにした。電荷不均化した Fe^{3+} と Fe^{5+} イオンは二次元面内で市松模様に配列し、さらにそれらのスピンのノンコリニアールな特異な磁気構造をとることを明らかにした。

Bサイト無秩序ペロブスカイト $\text{CaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ では、異常高原子価 Fe^{4+} イオンの三次元ネットワークが阻害された配位環境でも電荷不均化転移が起こることを発見した。この結果は電荷不均化転移においてFeイオンとそれに配位する酸素からなる三次元ネットワークでのフォノンの寄与が著しく小さいことを示唆するものである。

$\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_3$ はBサイトに異常高原子価 $\text{Fe}^{3.5+}$ イオンとAサイトにカウンターカチオンとなるBiを含んでいる。この物質は、240 Kで $\text{Fe}^{3.5+}$ が電荷不均化転移を、200 KでBサイトの $\text{Fe}^{4.5+}$ とAサイトの Bi^{3+} の間でサイト間電荷移動転移を逐次的に起こすことを見出した。異常高原子価Feイオンを含む酸化物で、温度変化によって逐次的に電荷不均化転移とサイト間電荷移動転移を起こす物質はこれまで報告されておらず、新規な電子相転移現象として重要なものである。

以上のように本研究では異常高原子価Feイオンに注目し、電荷不均化やサイト間電荷移動を示す幾つかの新規ペロブスカイト構造酸化物の合成に成功した。また、Feイオンの異常高原子価状態の不安定性が解消される過程で起こる電子相転移現象を実験で明らかにし、新たな知見が得られた。本研究で得られた結果は、遷移金属イオンの基礎固体化学の本質を理解する上での重要なものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降